

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3522714 A1**

⑤1 Int. Cl. 4:
H01M 8/20

②1 Aktenzeichen: P 35 22 714.1
②2 Anmeldetag: 25. 6. 85
④3 Offenlegungstag: 8. 1. 87

Behördeneigentum

DE 3522714 A1

⑦1 Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 8000 München, DE

⑦4 Vertreter:

Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Weisert, A.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Spies, J., Dipl.-Phys., Pat.-Anw.,
8000 München

⑦2 Erfinder:

Ledjeff, Konstantin, Dr.rer.nat., 7812 Bad Krozingen,
DE; Rüssel, Christian, Dr.rer.nat., 7800 Freiburg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur chemischen Reaktivierung einer Redoxzelle

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Reaktivierung einer vollständig oder fast vollständig entladenen Redoxzelle. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Anodenflüssigkeit des Anodenraums mit einem Metall oder einer Metallegierung, das bzw. die unedler als oder gleichedel wie das Metall ist, dessen Kationen in der Anodenflüssigkeit vorhanden sind, behandelt und gegebenenfalls die Kathodenflüssigkeit in dem Kathodenraum mit einem Oxidationsmittel behandelt.

DE 3522714 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur chemischen Reaktivierung einer vollständig oder fast vollständig entladenen Redoxzelle, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Anodenflüssigkeit des Anodenraums mit einem Metall oder einer Metallegierung, das bzw. die unedler als oder gleichedel wie das Metall ist, dessen Kationen in der Anodenflüssigkeit vorhanden sind, behandelt und gegebenenfalls die Kathodenflüssigkeit in dem Kathodenraum mit einem Oxidationsmittel behandelt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Anodenflüssigkeit mit dem Metall oder der Metallegierung erfolgt, indem man die Anodenflüssigkeit außerhalb des Anodenraums mit dem Metall oder der Metallegierung behandelt und man gegebenenfalls die aus dem Metall oder der Metallegierung gebildeten Kationen auf geeignete Weise entfernt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Kathodenflüssigkeit mit dem Oxidationsmittel innerhalb oder außerhalb des Kathodenraumes erfolgt.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anodenraum einen Chrolektrolyten enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall Aluminium, Calcium, Chrom, Magnesium oder Zink und als Legierungen der genannten Metalle verwendet werden.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Kathodenraum einen Eiselektrolyten enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel Sauerstoff, Luft, mit Sauerstoff angereicherte Luft und/oder Wasserstoffperoxid verwendet wird.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine bipolare Redoxzelle chemisch reaktiviert wird.
9. Elektrolytische Redoxzelle mit einem von einer Anodenflüssigkeit durchströmten, eine Anodenelektrode und gegebenenfalls einen Katalysator zur elektrokatalytischen Beschleunigung der Redoxvorgänge an der Anode enthaltenden Anodenraum, einem von einer Kathodenflüssigkeit durchströmten, eine Kathodenelektrode enthaltenden Kathodenraum, einer permselektiven Ionenaustauschermembran, die den Anodenraum von dem Kathodenraum trennt, dadurch gekennzeichnet, daß der Anodenraum über Leitungen (20,21) und über eine Pumpe (22) mit einem Behälter zur Behandlung der Anodenflüssigkeit verbunden ist oder daß der Anodenraum über eine Leitung (24) mit einem Behälter, der ein Metall oder eine Metallegierung enthält, verbunden ist und daß gegebenenfalls der Kathodenraum über Leitungen (26,27) und eine Pumpe (28) mit einem Behälter (29) zur Behandlung der Kathodenflüssigkeit verbunden ist oder daß der Kathodenraum über eine Leitung (30) mit einem Behälter (31) für ein Oxidationsmittel verbunden ist oder daß der Kathodenraum oder die die Kathodenflüssigkeit enthaltenden Leitungen und der Tank mit einem Gaseinleitungsrohr (32), das über eine Leitung (33) mit einem Gastank (34) in Verbindung steht, ausgerüstet ist.

10. Elektrolytische Redoxzelle mit einem von einer Anodenflüssigkeit durchströmten, eine Anodenelektrode und gegebenenfalls einen Katalysator zur elektrokatalytischen Beschleunigung der Redoxvorgänge an der Anode enthaltenden Anodenraum, einem von einer Kathodenflüssigkeit durchströmten, eine Kathodenelektrode enthaltenden Kathodenraum, einer permselektiven Ionenaustauschermembran, die den Anodenraum von dem Kathodenraum trennt, dadurch gekennzeichnet, daß der Kathodenraum über Leitungen (26,27) und eine Pumpe (28) mit einem Behälter (29) zur Behandlung der Kathodenflüssigkeit verbunden ist oder daß der Kathodenraum über eine Leitung (30) mit einem Behälter (31) für ein Oxidationsmittel verbunden ist oder daß der Kathodenraum mit einem Gaseinleitungsrohr (32), das über eine Leitung (33) mit einem Gastank (34) in Verbindung steht, ausgerüstet ist.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reaktivierung einer vollständig oder fast vollständig entladenen Redoxzelle. Die Erfindung betrifft weiterhin eine elektrolytische Redoxzelle mit einem von einer Anodenflüssigkeit durchströmten, eine Anodenelektrode und gegebenenfalls einen Katalysator zur elektrokatalytischen Beschleunigung der Redoxvorgänge an der Anode enthaltenden Anodenraum, einem von einer Kathodenflüssigkeit durchströmten, eine Kathodenelektrode enthaltenden Kathodenraum, einer permselektiven Ionenaustauschermembran, die den Anodenraum von dem Kathodenraum trennt. Erfindungsgemäß ist es möglich, entladene oder fast entladene Redoxzellen chemisch zu reaktivieren und sie so in einen geladenen Zustand zu versetzen.

In der PCT-Anmeldung WO 80/01221 wird eine elektrolytische Redoxzelle beschrieben, die einen von einer salzsauren Anodenflüssigkeit durchströmten, eine Anodenelektrode enthaltenden Anodenraum, einen von einer salzsauren Kathodenflüssigkeit durchströmten, eine Kathodenelektrode enthaltenden Kathodenraum und eine permselektive Ionenaustauschermembran, die den Kathodenraum von dem Anodenraum trennt, aufweist. Die Anodenflüssigkeit enthält meist Chromsalze in salzsaurer Lösung und oft einen Zusatz anderer Schwermetallionen als Katalysator und zur Unterdrückung der Wasserstoffentwicklung. Die Kathodenflüssigkeit enthält meist Eisensalze in salzsaurer Lösung.

In der beigefügten Fig. 1 ist die bekannte Redoxzelle schematisch dargestellt. Der in Fig. 1 während der Entladung dargestellte Redoxspeicher besteht aus einer Redoxzelle 1 mit einem Anodenraum 2 und einem Kathodenraum 3, die durch eine permselektive Ionenaustauschermembran 4 voneinander getrennt sind.

Der Anodenraum 2 ist mit einer Anodenflüssigkeit 5 gefüllt und steht über Leitungen 6 und 7 mit einem Vorrattank 8 für die Anodenflüssigkeit 5 in Verbindung. In der Leitung 7 ist eine Pumpe 9 vorgesehen, mit deren Hilfe während des Betriebs der Redoxzelle Anodenflüssigkeit 5 aus dem Vorrattank 8 in den Anodenraum 2 gepumpt werden kann.

Der Kathodenraum 3 steht über Leitungen 10 und 11 mit einem Vorrattank 12 für die Kathodenflüssigkeit 19 in Verbindung. Mit Hilfe einer Pumpe 13 wird beim Betrieb der Redoxzelle 1 eine Förderung der Kathodenflüssigkeit 19 aus dem Vorrattank 12 der ebenso wie der Vorrattank 8 ein wesentlich höheres Volumen auf-

weist als die Redoxzelle 1, in den Kathodenraum 3 erreicht.

Im Kathodenraum 3 ist eine Kathode 14 angeordnet, die gegenüber der Kathodenflüssigkeit 19 inert ist. Die Kathode 14 verfügt über eine Anschlußklemme 15, die den positiven Pol der Redoxzelle 1 darstellt.

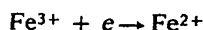
Im Anodenraum 2 ist eine Anode 16 aus einem Elektrodenkörper angeordnet, der gegenüber einer chemischen Reaktion mit der Anodenflüssigkeit 5 inert ist. Die Anode 16 ist mit einer Anschlußklemme 17 versehen, die den negativen Pol der Redoxzelle 1 bildet.

Zwischen der positiven Anschlußklemme 15 und der negativen Anschlußklemme 17 ist beim Entladen der Redoxzelle 1 eine Last 18 angeschlossen, die mit einem elektrischen Strom versorgt wird, der durch die Redoxreaktionen an der Kathode 14 und der Anode 16 aufrechterhalten wird.

Der Elektrodenkörper der Kathode 14 besteht aus hochporöser durchströmbarer Kohle, beispielsweise Graphitfilz. Als Trägermaterial für die Kathode 14 kann auch Aktivkohle verwendet werden. Ebenso ist es möglich, die Kathode 14 als aktivierten gebrannten Elektrodenkörper auszubilden.

Die Kathodenflüssigkeit 19, die einer der Energieträger der Redoxzelle 1 ist, besteht aus 1 m bis 6 m Salzsäure, die bis zu 3 Mol/l $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ enthält. In der Kathodenflüssigkeit 19 ist $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ als Redoxpaar gelöst.

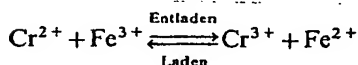
Bei dem in Fig. 1 dargestellten Entladevorgang findet folgender Prozeß an der Kathode 14 statt:



Bei der Ladung findet an der Kathode 14 der umgekehrten Vorgang bezüglich des Redoxpaares $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ statt.

Der Anodenraum 2 stellt den Chrom (III)/(II)-Reaktionsraum der Redoxzelle 1 dar. Die Anodenflüssigkeit 5 liefert das Redoxpaar $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ und enthält die Kathodenflüssigkeit 1 m bis 6 m, vorzugsweise 4 m Salzsäure. Bei einer Redoxzelle vom Eisen-Chrom-Typ enthält die Anodenflüssigkeit 5 Chrom-(III)-chlorid.

Bei dem in Fig. 1 dargestellten Entladevorgang findet an der Anode 16 folgende Reaktion statt:



Eine vollständig oder fast vollständig entladene Redoxzelle kann in herkömmlicher Weise nur durch Strom geladen werden. Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem eine vollständig oder fast vollständig entladene Redoxzelle auf einfache Weise chemisch reaktiviert, d.h. in einen geladenen Zustand versetzt werden kann. Erfindungsgemäß soll weiterhin eine Redoxzelle zur Verfügung gestellt werden, die durch elektrischen Strom wiederaufladbar ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur chemischen Reaktivierung einer vollständig oder fast vollständig entladenen Redoxzelle, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Anodenflüssigkeit des Anodenraums mit einem Metall oder einer Metallegierung, das bzw. die unedler als oder gleichedel wie das Metall ist, dessen Kationen in der Anodenflüssigkeit vorhanden sind, behandelt und gegebenenfalls die Kathodenflüssigkeit in dem Kathodenraum mit einem Oxidationsmittel

behandelt.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine elektrolytische Redoxzelle mit einem von einer Anodenflüssigkeit durchströmten, eine Anodenelektrode und gegebenenfalls einen Katalysator zur elektrokatalytischen Beschleunigung der Redoxvorgänge an der Anode enthaltenen Anodenraum, einem von einer Kathodenflüssigkeit durchströmten, eine Kathodenelektrode enthaltenen Kathodenraum, einer permselektiven Ionenaustauschermembran, die den Anodenraum von dem Kathodenraum trennt, die dadurch gekennzeichnet ist, daß der Anodenraum über Leitungen und über eine Pumpe mit einem Behälter zur Behandlung der Anodenflüssigkeit verbunden ist oder daß der Anodenraum über eine Leitung mit einem Behälter, der ein Metall oder eine Metallegierung enthält, verbunden ist und daß gegebenenfalls der Kathodenraum über Leitungen und eine Pumpe mit einem Behälter zur Behandlung der Kathodenflüssigkeit verbunden ist oder daß der Kathodenraum über eine Leitung mit dem Behälter für ein Oxidationsmittel verbunden ist oder daß der Kathodenraum oder die die Kathodenflüssigkeit enthaltenden Leitungen und der Tank mit einem Gaseinleitungsrohr, das über eine Leitung mit einem Gastank in Verbindung steht, ausgerüstet ist.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine elektrolytische Redoxzelle, wie oben beschrieben, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß der Kathodenraum über Leitungen und eine Pumpe mit einem Behälter zur Behandlung der Kathodenflüssigkeit verbunden ist oder daß der Kathodenraum über eine Leitung mit einem Behälter für ein Oxidationsmittel verbunden ist oder daß der Kathodenraum mit einem Gaseinleitungsrohr, das über eine Leitung mit einem Gastank in Verbindung steht, ausgerüstet ist.

Es wurde gefunden, daß es möglich ist, Redoxzellen chemisch zu reaktivieren, d.h. in einen geladenen Zustand zu versetzen, so daß die Zelle ohne Stromfluß aufgeladen werden kann. Die Vorteile einer chemischen Aktivierung liegen darin, daß bei Bedarf auch einer entladenen Batterie nach chemischer Aktivierung Strom entnommen werden kann. Durch die Erfindung ist es möglich, die Eigenschaften primärer aktivierbarer Batterien, wie zum Beispiel die von Seenotbatterien Mg/AgCl , und die Vorteile der wiederaufladbaren Akkumulatoren, wie zum Beispiel Pb/PbO_2 , in einem System zu vereinigen.

Erfindungsgemäß können vollständig oder fast vollständig entladene Redoxzellen, die wie oben erläutert Strom durch Reaktion von Elektrolyten liefern, regeneriert werden. Beispiele für derartige Zellen sind Eisen-Chrom-Redoxzellen, Vanadium-Chrom-Redoxzellen, Vanadium-Vanadium-Redoxzellen, Titan-Eisen-Redoxzellen, Titan-Vanadium-Redoxzellen und Eisen-Vanadium-Redoxzellen. Die Elektrolyten liegen im allgemeinen in Form der Chloride vor.

Die Anoden- und die Kathodenflüssigkeit besitzen im allgemeinen eine Säurekonzentration von 1 bis 6 m.

Erfindungsgemäß kann die Reaktivierung einer Redoxzelle dadurch erfolgen, daß auf der Seite der Anodenflüssigkeit eine Reduktion durchgeführt wird. Dies erfolgt, indem man die Anodenflüssigkeit mit einem Metall oder einer Metallegierung behandelt, wobei das Metall bzw. die Metallegierung unedler als oder gleichedel wie das Metall sein muß, dessen Kationen in der Anodenflüssigkeit vorhanden sind.

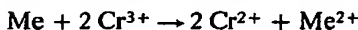
Wenn beispielsweise eine Eisen-Chrom-Redoxzelle reaktiviert werden soll, sind Beispiele für edlere Me-

talle, die geeignet sind, die Chrom(III)-Salze zu Chrom(II)-Salzen zu reduzieren, Aluminium, Calcium, Chrom, Magnesium, Zink sowie Legierungen dieser Metalle. Bevorzugt wird Zink verwendet. Die Auswahl der entsprechenden Metalle bzw. Legierungen für andere Elektrolyten ist dem Fachmann geläufig.

Es ist bevorzugt, daß die Behandlung der Anodenflüssigkeit mit dem Metall oder der Metallegierung erfolgt, indem man die Anodenflüssigkeit außerhalb des Anodenraumes regeneriert und man gegebenenfalls die aus dem Metall oder der Metallegierung gebildeten Kationen auf geeignete Weise entfernt. Vorzugsweise wird die Anodenflüssigkeit in einen Vorratsbehälter bzw. einen Tank geleitet. Das Einbringen der Metalle erfolgt dann so, daß sie in den Vorratsbehälter bzw. den Tank gegeben werden. Man kann auch die Elektrolytlösung durch eine mit Metall gefüllte Säule strömen lassen. Das Metall kann in Form von Spänen, als Granulat, Pulver oder in Form von Perlen eingesetzt werden.

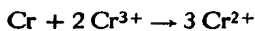
Gemäß einer weiteren Ausführungsform erfolgt die Behandlung der Anodenflüssigkeit mit dem Metall oder der Metallegierung, indem man zu der Anodenflüssigkeit in dem Anodenraum das Metall oder die Metallegierung zugibt und gegebenenfalls die aus dem Metall oder der Metallegierung gebildeten Kationen auf geeignete Weise entfernt. Es ist jedoch bevorzugt, die Anodenflüssigkeit außerhalb der Zelle zu behandeln.

Die Reduktion von Chrom(III)-Ionen läßt man sich folgender Reaktionsgleichung beschreiben:



wobei Me = Al, Ca, Cr, Mg, Zn usw. bedeutet.

Bei metallischem Chrom als Reduktionsmittel verläuft die Reaktion deshalb nach folgender Gleichung:



Metallisches Chrom als Reduktionsmittel bietet beispielsweise bei einem Chromelektrolyten den Vorteil, daß dieser nicht durch Fremdionen verunreinigt wird.

Bei der Reduktion entstehen Fremdionen, die gegebenenfalls entfernt werden können. Verwendet man beispielsweise metallisches Calcium als Reduktionsmittel, so kann man die entstehenden Calciumionen durch Zugabe von Schwefelsäure oder Sulfaten als Calciumsulfat ausfällen und durch Filtrieren aus der Lösung entfernen. In diesem Fall wird die Lösung durch Fremdionen weit weniger verunreinigt als bei der Verwendung von Aluminium, Magnesium, Zink oder anderen Metallen als Reduktionsmittel.

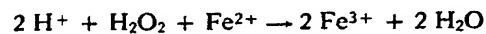
Erfindungsgemäß kann gleichzeitig mit der Reduktion der Anodenflüssigkeit eine Oxidation der Kathodenflüssigkeit durchgeführt werden. Diese erfindungsgemäße Ausführungsform ist bevorzugt. Es ist jedoch nicht zwingend erforderlich, daß die Kathodenflüssigkeit gleichzeitig oxidiert wird.

Als Oxidationsmittel eignen sich Luft, mit Sauerstoff angereicherte Luft und Wasserstoffperoxid. Verwendet man diese Oxidationsmittel, wird eine Verunreinigung der Kathodenflüssigkeit praktisch vermieden. Die Oxidation der Kathodenflüssigkeit kann durchgeführt werden, indem man in den Kathodenraum eine bestimmte Menge an Oxidationsmittel, beispielsweise Wasserstoffperoxidlösung, zugibt oder indem man in den Kathodenraum oder die die Kathodenflüssigkeit enthaltenden Leitungen oder in den Tank ein gasförmiges Oxidationsmittel einleitet. Es ist jedoch auch möglich, die Katho-

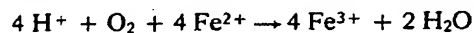
denflüssigkeit in einen getrennten Behälter zu führen, in dem die Oxidation durchgeführt wird, und die Kathodenflüssigkeit dann wieder in den Kathodenraum zu rezirkulieren.

Wird beispielsweise eine Chrom-Eisen-Redoxzelle reaktiviert, so wird ein Oxidationsmittel in den Kathodenraum gegeben, welches geeignet ist, die Eisen(III)-Salze zu oxidieren. Als Beispiele seien hier genannt: Luft (bzw. Sauerstoff) mit H_2O_2 .

Die Reaktion läßt sich mit folgenden Reaktionsgleichungen beschreiben:



bzw.



Diese Oxidationsmittel führen zu keinerlei Verunreinigungen in der Lösung.

Das Oxidieren der Eisen(II)-Lösung mit Luft (bzw. Sauerstoff) kann einerseits durch direktes Durchströmen der Gase durch die Lösung erfolgen, andererseits aber auch dadurch, daß die Lösung durch eine für Sauerstoff durchlässige Membran von den Gasen abgetrennt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders für die Reaktivierung von bipolaren Zellen geeignet.

Redoxzellen sind am allgemeinen so aufgebaut, daß die Anoden- und Kathodenräume sehr klein sind im Verhältnis zu den Tankvolumina. In praktischen Ausführungsformen beträgt die Elektrodenfläche z.B. 1000 cm^2 und die Spaltbreite des Anoden- oder Kathodenraumes etwa 0,5 cm. Zur Erzielung höherer Spannungen können viele Anoden- und Kathodenräume abwechselnd hintereinandergeschaltet werden. Günstig ist ein bipolarer Aufbau.

Eine Aktivierung im Anoden- bzw. Kathodenraum dürfte bei einem bipolaren Aufbau in der Regel nicht in Frage kommen. Die Aktivierung kann in irgendeiner Stelle des Anodenflüssigkeitskreises oder des Kathodenflüssigkeitskreises erfolgen. Bevorzugt wird ein Tank geeignet sein, der sehr groß gebaut ist.

Eine Redoxbatterie mit einer Spannung von 24 V und einem maximalen Strom von 100 V bringt eine maximale Leistung von 2,4 kW. Die Elektrodenfläche muß bei 100 mA/cm^2 1000 cm^2 betragen. Bei bipolarer Anordnung werden, um 24 V zu gewährleisten, ca. 24 bis 30 Zellen hintereinandergeschaltet. Beträgt die Weite des Anoden- und des Kathodenraumes jeweils ca. 5 mm, dann beträgt das Elektrolytvolumen pro Zelle ca. 1 Liter. Bei 30 Zellen folgen daraus 30 Liter. Um die Batterie mit einer Leistung von 2,4 kW z.B. 10 h entladen zu können, muß in den Tanks ein Energiegehalt von 24 kWh gespeichert werden. Ist die Energiedichte der Lösungen ca. 14 Wh/l, dann ergibt sich daraus ein in den Tanks zu speicherndes Flüssigkeitsvolumen von ca. 1,7 m^3 . In diesem Beispiel ist das Verhältnis der Volumina im Zellstack und in den Tanks ca. 1 : 50. Es können selbstverständlich auch andere Verhältnisse angewendet werden.

Anhand der beigefügten Fig. 2 und 3 werden die erfindungsgemäßen Vorrichtungen näher erläutert.

Bei der in Fig. 2 dargestellten Ausführungsform einer Redoxzelle erfolgt die Reduktion der Anodenflüssigkeit außerhalb des Anodenraums. Über Leitungen 20 und 21 und eine Pumpe 22 wird die verbrauchte Anodenflüssigkeit entnommen und durch einen Behälter 23 zur Re-

duktion geleitet. Der Behälter 23 kann beispielsweise als Säule ausgebildet sein, durch die die Anodenflüssigkeit strömt. Er kann auch als Rührtank ausgebildet sein. In dem Behälter 23 kann das Metall in Form von Pulver, Spänen etc. vorliegen. Die Regeneration der Anodenflüssigkeit kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Man kann beispielsweise eine bestimmte Menge der Anodenflüssigkeit entnehmen, sie in dem Behälter 23 regenerieren und dann in den Anodenraum zurückleiten. Es ist weiterhin möglich, daß in dem Kreislauf für die Regeneration der Anodenflüssigkeit noch Vorratsbehälter etc. vorgesehen sind, so daß immer genügend regenerierte Anodenflüssigkeit vorhanden ist.

Auf der Seite der Kathodenflüssigkeit bedeuten 26 und 27 Leitungen, 28 eine Pumpe und 29 einen Behälter, worin die Oxidation der Kathodenflüssigkeit durchgeführt wird. Die Oxidation im Behälter 29 kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen, wobei man in den Behälter 29 Oxidationsmittel, beispielsweise H_2O_2 zugeben kann, oder man kann auch in den Behälter 29 gasförmiges Oxidationsmittel, beispielsweise Luft oder mit Sauerstoff angereicherte Luft, einleiten. Der Kreislauf für die Regenerierung der Kathodenflüssigkeit kann ebenfalls mit Ventilen und einem Vorratstank ausgerüstet sein.

In Fig. 3 ist eine weitere erfindungsgemäße Vorrichtung dargestellt. Bei der in Fig. 3 dargestellten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung erfolgt die Regeneration der Anodenflüssigkeit durch Zugabe von Metall, welches über die Leitung 24 aus dem Behälter 25 zu der Anodenflüssigkeit zugegeben wird. Diese Ausführungsform ist beispielsweise bevorzugt, wenn keine Fremdionen bei der Regeneration der Anodenflüssigkeit entstehen. Zur Regeneration der Kathodenflüssigkeit sind in Fig. 3 zwei verschiedene Ausführungsformen dargestellt. Bei der einen Ausführungsform wird das Oxidationsmittel ebenfalls aus dem Behälter 31 über eine Leitung 30 zugegeben. Bei der zweiten Ausführungsform wird ein Gas aus dem Tank 34 über die Leitung 33 in die Kathodenflüssigkeit eingeleitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung werden besonders bevorzugt für die Reaktivierung von Eisen-Chrom-Redoxzellen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, eine Redoxzelle auf der Basis von Titanchlorid im Elektrolyten der Anodenflüssigkeit oder mit Vanadiumchlorid oder Manganchlorid für die Kathodenflüssigkeit zu regenerieren. Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt, wie oben angegeben, mit Chrom-Eisen-Redoxzellen durchgeführt.

Die Reduktion der $Cr(III)$ -Salze wird im einfachsten Fall so durchgeführt, daß in den Vorratsbehälter eine definierte Menge Reduktionsmittel eingeschüttet wird. Günstig für eine schnelle Reaktion ist es, wenn die Reduktionsmittel als Pulver oder Granulat eingesetzt werden. Diese Reaktivierung erfolgt sehr schnell. Diese einfachste Variante hat jedoch den Nachteil, daß die Verfahrensbedingungen nicht allzu genau kontrolliert werden können und dadurch der Wirkungsgrad der Reduktion nicht vollständig überschaubar ist. Um definierte Reaktionsbedingungen zu erreichen, ist es bevorzugt, wenn die Lösung aus dem Vorratstank durch eine mit Reduktionsmittel gefüllte Säule strömt.

Die Oxidation der Fe-Lösung ist einfacher, da keine Nebenreaktionen stattfinden. Hier reicht es aus, Luft bzw. Sauerstoff durch die Lösung im Vorratsbehälter durchzublasen. Bei Zudosierung von H_2O_2 ist es günsti-

ger, kontinuierlich definierte Mengen $Fe(II)$ -Lösung dem Vorratsbehälter zu entnehmen und entsprechend H_2O_2 zuzudosieren. In der Praxis ist die Ladungsaufnahme der Cr-Elektrode stets kleiner 100%, d.h. auf der Fe-Seite ist stets ein $Fe(III)$ -Überschuß. Daher wird im praktischen Betrieb die chemische Aktivierung der Fe-Lösung kaum notwendig sein.

Mit allen angegebenen Reduktionsmitteln tritt eine Cr-Reduktion ein, jedoch mit unterschiedlichem Wirkungsgrad. Das Bestreben ist natürlich, die parasitäre H_2 -Entwicklung so weit wie möglich zu unterdrücken. Günstige Bedingungen für einen hohen Wirkungsgrad und eine geringe H_2 -Entwicklung sind eine hohe $Cr(III)$ -Konzentration an der Oberfläche des Reduktionsmittels, das heißt einen schnellen Abtransport des $Cr(III)$ und einen schnellen Abtransport des $Cr(II)$. Eine möglichst hohe Strömungsgeschwindigkeit reduziert die diffusionsbestimmte Grenzschicht des Reduktionsmittels und begünstigt einen schnellen An- und Abtransport. Entsprechend diesen Anforderungen ist die Struktur und damit die Oberfläche des Reduktionsmittels zu wählen.

Die Fremdionen bleiben im Elektrolyten, außer in dem genannten Beispiel des Calciums, wo die Möglichkeit besteht, es als Calciumsulfat auszufällen.

Erfinder:

Int. Cl. 4:

Anmeld. tag:

Offenlegungstag:

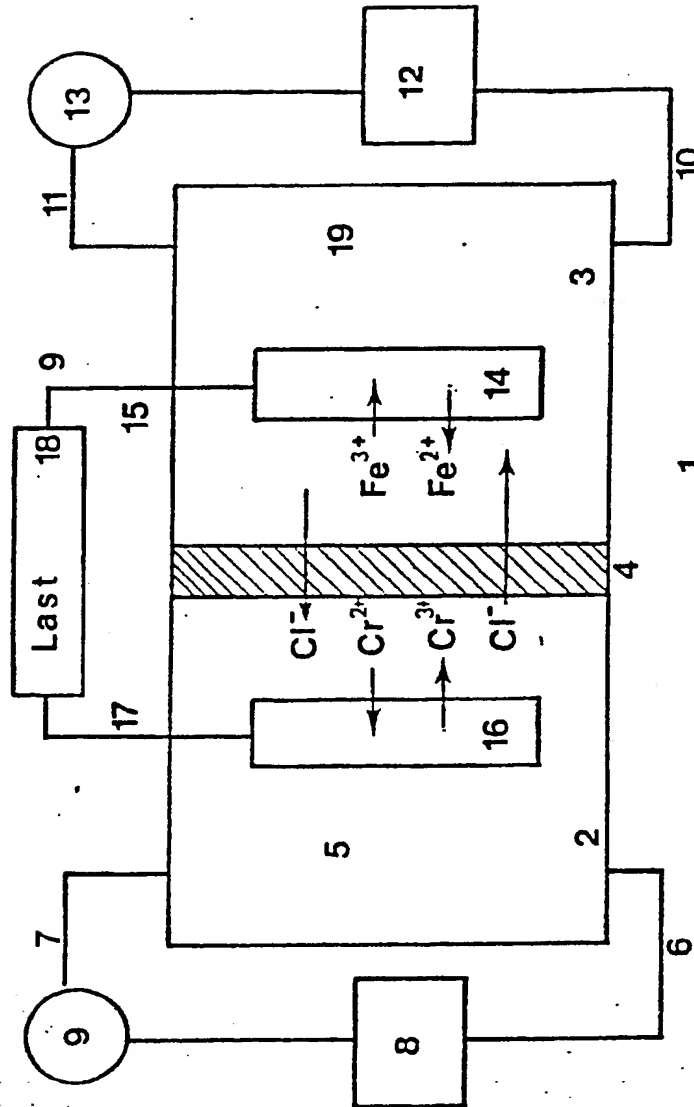
35 22 714

H 01 M 8/20

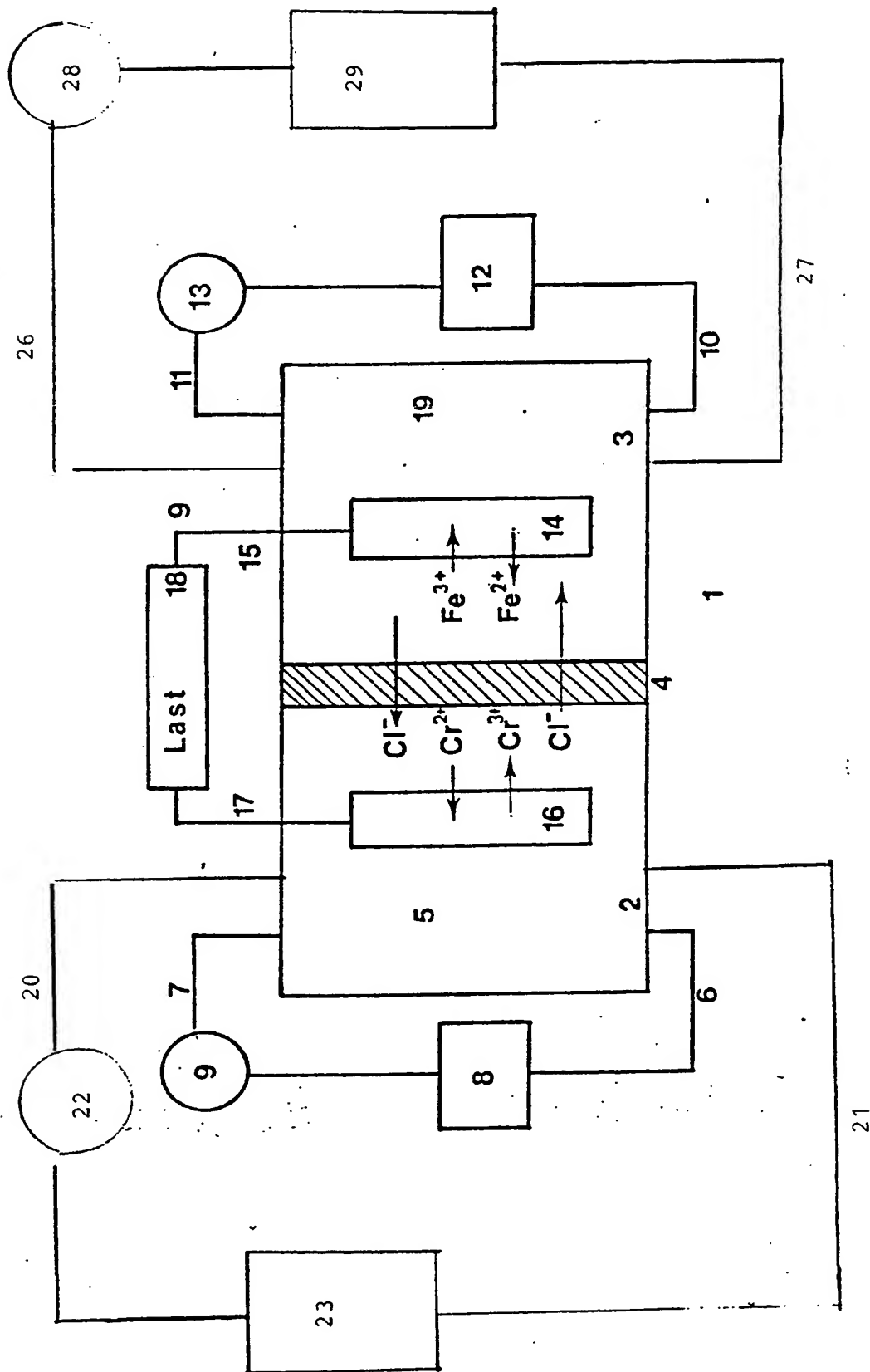
25. Juni 1985

8. Januar 1987

Figur 1

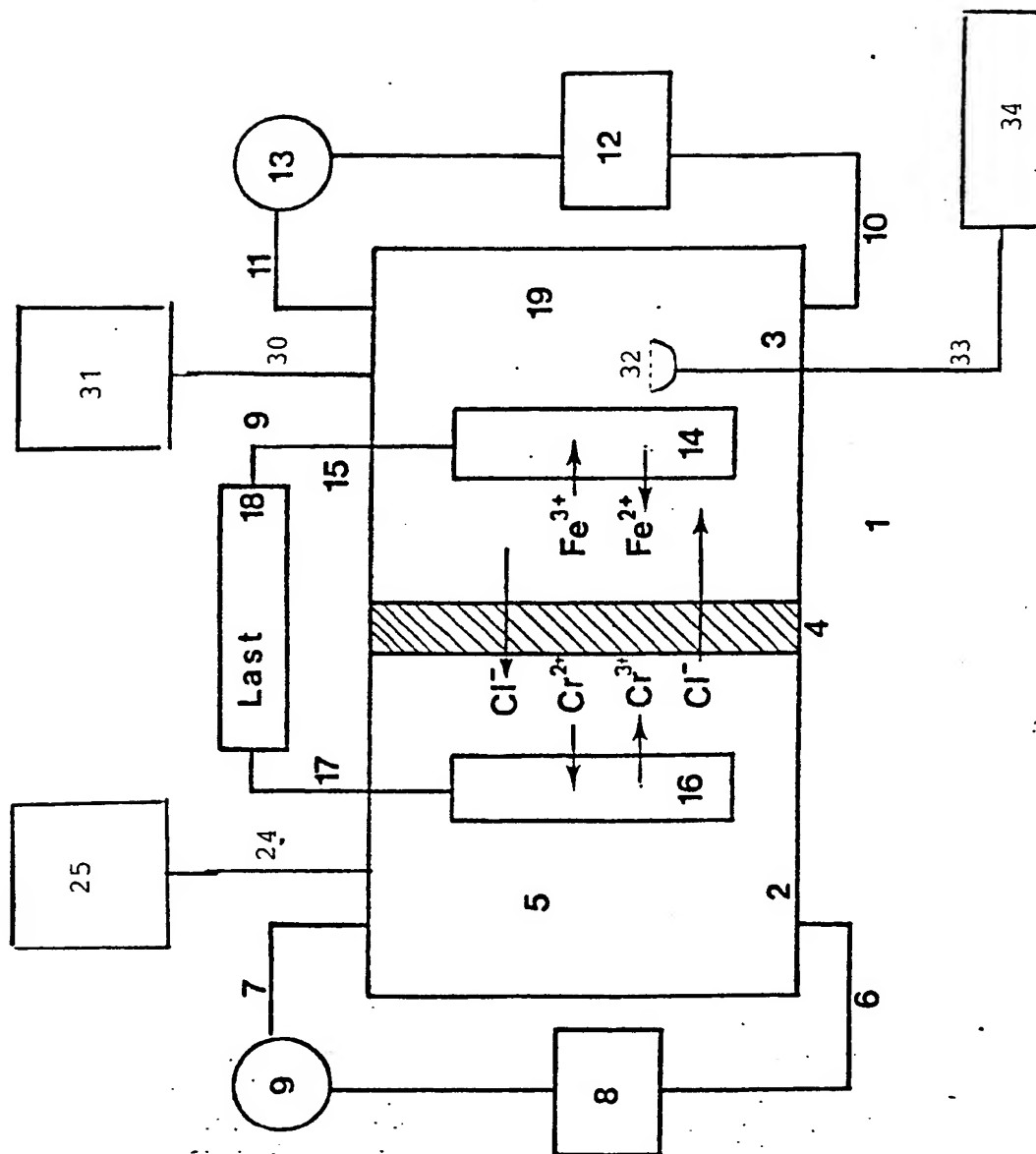


Figur 2



ORIGINAL INSPECTED

Figur 3



ORIGINAL INSPECTED